# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

08-292432

(43)Date of publication of application: 05.11.1996

(51)Int.CI.

G02F 1/1335 CO9K 19/38 GO2B 5/30 GO2F 1/1333 G02F 1/1337

(21)Application number: 07-130932

(71)Applicant: NIPPON OIL CO LTD

(22)Date of filing:

20.04.1995

(72)Inventor: IIDA SHIGEKI

**KOBORI YOSHIHIRO** 

# (54) PRODUCTION OF OPTICAL FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide an optical film useful for optical elements having plural optical performances within the same plane by irradiating a liquid crystalline high-polymer film formed on a substrate with light and controlling the form of orientation during the time from formation of the liquid crystalline high- polymer film to immobilization of the form of orientation.

CONSTITUTION: A phenol/tetrachloroethane (60/40 by weight) soln. of 17wt.% of the liquid crystalline highpolymer compsn. contg., for example, a liquid crystalline high-polymer compd. A and a photoreactive compd. B at a weight ratio of 98:2 is prepd. This soln. is applied on a glass plate having a polyimide layer and is then dried, by which the photoreactive liquid crystalline high- polymer film is obtd. A photomask is placed and is irradiated with UV light and thereafter, the film is subjected to a heat treatment to form twisted nematic orientation. The film is then cooled to immobilize the form of the orientation. The  $\Delta n.d$  of the optical film is 880nm and the twist angle is -130° in the parts irradiated with the UV light and -20° in the mask parts.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

01.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision

of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平8-292432

(43)公開日 平成8年(1996)11月5日

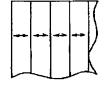
(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所
G 0 2 F 1/1335	510		G 0 2 F	1/1335	510	
C 0 9 K 19/38		9279-4H	C09K 1	9/38		
G 0 2 B 5/30			G 0 2 B	5/30		
G 0 2 F 1/1333			G 0 2 F	1/1333		
1/1337	,			1/1337		
			審査請求	未蘭求	請求項の数4	書面 (全 42 頁)
(21)出願番号	特願平7-130932		(71)出願人	0000044	44	
				日本石油	株式会社	
(22)出顧日	平成7年(1995)4月20日		]	東京都港	区西新橋1丁目	<b>3番12号</b>
			(72)発明者	飯田 重	త	
				神奈川県	横浜市中区千鳥	島町8番地 日本石
				油株式会	社中央技術研究	<b>铲内</b>
			(72)発明者	小堀」	浩	
				神奈川県	人横浜市中区千点	斯 8 番地 日本石
				油株式会	社中央技術研究	<b>骄内</b>
			(74)代理人	弁理士	斉藤 武彦	
	•					

# (54) 【発明の名称】 光学フィルムの製造方法

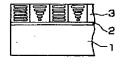
#### (57)【要約】

【目的】 同一面内で複数の光学性能を有する光学素子に有用な光学フィルムの製造方法を提供する。

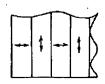
【構成】 配向基板上で、液晶転移点以下の温度ではガラス状態となる液晶性高分子からなる膜を形成し、該液晶性高分子材料を液晶状態において配向せしめた後、その配向形態を固定化する光学フィルムの製造方法において、液晶性高分子が光照射によって配向形態が変化する性質を有するものであり、該液晶性高分子を用いて配向基板上に膜を形成した後から、配向形態を固定化するまでの間に、該基板上に形成された液晶性高分子膜の少なくとも一部に光を照射し、配向形態を制御する。



(a) 平面図 配向基板側(第2の基板の逆側)の 高分子液晶分子の配向方向をあらわす



(b) 断面図



(c) 平面図 第2の基板側の高分子液晶分子の 配向方向をあらわす

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 配向基板上に、液晶転移点以下の温度ではガラス状態となる液晶性高分子からなる膜を形成し、該液晶性高分子を液晶状態において配向せしめた後、その配向形態を固定化する光学フィルムの製造方法において、液晶性高分子が光照射によって配向形態が変化する性質を有するものであり、該液晶性高分子を用いて配向基板上に膜を形成した後から、配向形態を固定化するまでの間に、該基板上に形成された液晶性高分子膜の少なくとも一部に光を照射し、配向形態を制御することを特10 徴とする光学フィルムの製造方法。

【請求項2】 該基板上に形成された液晶性高分子膜の少なくとも一部に光を照射し、該照射部分の配向形態を光照射と同時または光照射した後に、液晶状態において光照射前とは異なった配向形態に制御し、その配向形態を固定化せしめることを特徴とする請求項1記載の光学フィルムの製造方法。

【請求項3】 液晶性高分子が、液晶状態においてねじれ構造を有する配向形態を形成する性質を持つ液晶性高分子であることを特徴とする請求項1または2に記載の 20 光学フィルムの製造方法。

【請求項4】 配向形態の制御を、液晶性高分子の光照射によるねじれ角の変化によって行うことを特徴とする請求項1、2または3に記載の光学フィルムの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、ディスプレイ、光エレクトロニクス、光学分野で有用な液晶表示素子用補償板、液晶表示素子用視野角改良板、光学位相差板、旋光 30子、  $\lambda/4$  板、  $\lambda/2$  板などの光学素子に用いられる光学フィルムの製造方法に関する。

# [0002]

【従来の技術】液晶性高分子は、光学的に異方性を持ち、一般の高分子と比較すると多様な分子配向形態をとることが可能である。そのため、これらの配向形態を固定化して得られた高分子フィルムを用いた光学素子は、様々な光学素子に利用できることが知られている。特にねじれ構造を有する液晶性高分子が用いられた光学素子は、これまでの光学素子では得ることができない諸特性 40を付与した光学素子を作製することが可能である。

【0003】上記の如き、ねじれ構造を有する液晶性高分子を用いた光学素子としては、液晶表示素子用補償板(特開平3-87720号公報)および旋光性光学素子(特開平4-22917号公報)などが提案されている。

【0004】これらの光学素子は、従来の光学素子では成し得なかった高い性能を持つと共に、高分子フィルム上に作製されたものは、軽く、薄く、可とう性に富むなどの高分子フィルム特有の特性を合わせ持つ画期的なも 50

のであった。

【0005】しかしながら、上記の光学素子に用いられた高分子フィルムでは、該光学素子面内全面にわたって同一の光学性能を有するものであり、同一面内で複数の光学性能を有する液晶性高分子型光学素子は、その作製のために保護層を設けてレジストなどを用いるという複雑なプロセスや高度な印刷技術が必要とされ、また、微細な領域毎での光学性能の制御が困難であるなどの多くの問題点があり、未だ実現されていない。

2

#### [0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記課題を解決することにあり、特に同一面内で複数の光学性能を有する光学素子に有用な光学フィルムの製造方法を提供するものである。

#### [0007]

【課題を解決するための手段】すなわち本発明の第1 は、配向基板上に、液晶転移点以下の温度ではガラス状態となる液晶性高分子の膜を形成し、該液晶性高分子膜 を液晶状態において配向せしめた後、その配向形態を固定化する光学フィルムの製造方法において、該液晶性高分子の膜形成後から配向形態を固定化するまでの間に、該基板上に形成された液晶性高分子膜の少なくとも一部に光を照射し、配向形態を制御することを特徴とする光学フィルムの製造方法に関する。

【0008】また本発明の第2は、基板上に形成された 液晶性高分子膜の少なくとも一部に光を照射し、該照射 部分の配向形態を光照射と同時にまたは光照射した後 に、液晶状態において光照射前とは異なった形態に制御し、その配向形態を固定化せしめることを特徴とする光 学フィルムの製造方法に関する。

【0009】また本発明の第3は、液晶性高分子が、液晶状態においてねじれ構造を有する配向形態を形成する性質を持つ液晶性高分子であることを特徴とする光学フィルムの製造方法に関する。

【0010】さらに本発明の第4は、配向形態の制御を、液晶性高分子の光照射によるねじれ角の変化によって行う光学フィルムの製造方法に関する。

【0011】以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0012】先ず本発明に用いられる液晶性高分子は、 光照射によって配向形態が変化する性質、具体的には、 光照射によって該液晶性高分子の配向の形態を光照射と 同時または光照射した後に液晶状態において光照射前と は異なった形態に変化する性質を有するものである。配 向形態の変化には、例えば、液晶性高分子のオーダーパ ラメータ、ねじれ角、チルト角などの変化があり、その 変化に伴って光学的性質の変化が生じる。本発明におい ては、光照射によって、液晶性高分子のねじれ角の変化 が生じる性質を有するものが好ましい。

【0013】さらに、液晶状態における配向形態を固定

化する際において、安定した固定化を行うために、液晶 転移点以下の温度では、ガラス状態となり、液晶の相系 列でみた場合に、液晶相より低温部に結晶相を持たない ことが重要である。結晶相が存在する場合、固定化のた めに、例えば、冷却した際、必然的に結晶相を通過する ことになり、結果的に液晶状態において形成された配向 形態が破壊されてしまう。したがって本発明に用いる液 晶性高分子は、界面効果による良好な配向性を有すると 共に、液晶相より低温部にガラス相を有するものが好ま しい。

【0014】本発明に用いられる上記の如き性質を持つ液晶性高分子とは、

①少なくとも1種の液晶性高分子化合物または少なくとも1種の液晶性高分子化合物を含む液晶性高分子組成物をベースポリマーとし、該ベースポリマーが液晶状態において形成した配向形態を光照射によって、光照射と同時または光照射した後に、液晶状態において光照射前とは異なった形態に変化させうる性質を持った少なくとも1種の光反応性化合物をベースポリマーに配合した組成物。

②光照射によって光照射と同時または光照射した後に、液晶状態において光照射前とは異なった配向形態に変化させうる性質を持った光反応性部位の1つ若しくは複数を、ベースポリマーの側鎖若しくは主鎖に導入した、光反応性を有する液晶性高分子化合物または該光反応性を有する液晶性高分子化合物を少なくとも1種含む組成物、および、これらの混合物、などのサーモトロピックまたはライオトロピック液晶性高分子化合物若しくは組成物である。

【0015】上記ベースポリマーとなる液晶性高分子化 30 合物が有する液晶相は、その種類に特に制限はなく、例えばネマチック相、スメクチック相、ディスコティック相やそれらのカイラル相を有するものが挙げられるが、ねじれ構造を有する配向形態を形成する液晶相を有する\*

\*ものが好ましく、この観点からカイラル相を有する液晶 性高分子が、なかでもカイラルネマチック相を有する液 晶性高分子化合物が本発明においては好ましい。

【0016】上記ベースポリマーとなる液晶性高分子化合物は、液晶転移点以下でガラス状態となるものであれば本質的にはすべて使用することができ、なかでも液晶状態において、ネマチック配向、または、ねじれネマチック配向を形成するものが好ましい。また、配向基板平面と平行ではなく、あるチルト角をもって配向するものであってももちろん問題なく使用できる。

【0017】ベースポリマーとなる液晶性高分子化合物としては、主鎖型液晶性高分子化合物(液晶性ポリエステル、液晶性ポリアミド、液晶性ポリエステルイミド、液晶性ポリカーボネート、およびこれらの混合物など)、および側鎖型液晶性高分子化合物(液晶性ポリアクリレート、液晶性ポリメタクリレート、液晶性ポリマロネート、液晶性ポリシロキサン、およびこれらの混合物など)を挙げることができる。これらの中で、合成の容易さ、配向性、ガラス転移点などの要件から主鎖型液晶性高分子化合物、具体的には液晶性ポリエステルが好ましく、その中でも半または全芳香族ポリエステルなどの液晶性芳香族ポリエステルが好ましい。

【0018】上記液晶性芳香族ポリエステルとしては、オルソ置換芳香族単位を構成成分として含むポリエステルが望ましく、またオルソ置換芳香族単位の代わりに、かさ高い置換基を有する芳香族あるいはフッ素または含フッ素置換基を有する芳香族単位などを構成成分として含むものも用いることができる。

【0019】前記オルソ置換芳香族単位とは主鎖をなす 結合を互いにオルソ位とする構造単位を意味する。

【0020】これらの例としては

[0021]

【化1】

【0022】(式中、Xは水素、C1、Br等のハロゲン、炭素数が1から4のアルキル基もしくはアルコキシ 基またはフェニル基を示す。またkは0~2の整数であ 50

る。)などがある。これらのなかでも、特に好ましい例 として次のようなものを例示することができる。

[0023]

【化2】

【0024】(式中、Me;メチル基、Et;エチル基、Bu;ブチル基をそれぞれ表す。)

【0025】本発明において、ベースポリマーの液晶性高分子化合物として好適な液晶性芳香族ポリエステルとしては、(a)ジオール類より誘導される構造単位(以下ジオール成分という)およびジカルボン酸類より誘導される構造単位(以下ジカルボン酸成分という)および/または(b)一つの単位中にカルボン酸と水酸基を同時に含むオキシカルボン酸類より誘導される構造単位

(以下オキシカルボン酸成分という)を構成成分として 含み、好ましくはさらに前記オルソ置換芳香族単位を含 40 む該ポリエステルを挙げることができる。

【0026】上記(a)ジオール成分としては、次のような芳香族および脂肪族のジオールを挙げることができる。

【0027】 【化3】

【0028】 (式中、Yは水素、C1、Br等のハロゲ\*

\*ン、炭素数1から4のアルキル基もしくはアルコキシまたはフェニル基を示す。1は0~2の整数である。)

[0029]

【化4】

【0030】(式中、nは2~12の整数である。) \* 【化5】

[0031]

CH, | -O-CH<sub>2</sub> -CH-CH<sub>2</sub> -CH<sub>3</sub> -O- ,

CH, | -O-CH, -CH, -CH-CH, -CH, O- ,

【0032】が挙げられ、なかでも

[0033]

【化6】

 $-0-CH_2 CH_1 - 0-$  ,  $-0 (CH_2) \cdot 0-$  ,

-0 (CH<sub>2</sub>), 0-

【0034】などが好ましく用いられる。

【0035】また(b) ジカルボン酸成分としては、次のようなものを例示することができる。

[0036]

【化7】

※【0037】(式中、2は水素、C1、Br等のハロゲン、炭素数が1から4のアルキル基もしくはアルコキシまたはフェニル基を示す。mは $0\sim2$ の整数である。)

40 [0038]

※ 【化8】

\*【化9】

【0039】が挙げられ、なかでも

[0040]

【0041】などが好ましい。

【0042】さらに(c)オキシカルボン酸成分としては、具体的には次のような単位を例示することができ ※

※る。

【0043】 【化10】

【0044】ジカルボン酸とジオールのモル比(オキシカルボン酸を用いている場合は、カルボン酸基と水酸基の割合)は、一般のポリエステルと同様大略1:1である。

【0045】また、液晶性ポリエステル中に占めるオルソ置換芳香族単位の割合は、通常5モル%から40モル%の範囲が好ましく、さらに好ましくは10モル%から 50

30モル%の範囲である。5モル%より少ない場合は、ネマチック相の下に結晶相が現れる場合がある。また40モル%より多い場合は、ポリマーが液晶性を示さなくなる場合がある。

【0046】具体的に液晶性芳香族ポリエステルとしては、次のような構造単位から構成される該ポリエステルを例示することができる。

[0047]

11

12

$$\begin{array}{c|c} \leftarrow o & o \rightarrow \end{array}$$

[0048]

【化12】

$$+0$$
  $0$   $\rightarrow$ 

[0049]

【化13】

[0050]

【化14】

$$\rightarrow$$
 0 0  $\rightarrow$   $\stackrel{\circ}{\longrightarrow}$   $\stackrel{$ 

[0051]

【化15】

【0055】また、オルソ置換芳香族単位に変えて、次に示すようなかさ高い置換基を含む芳香族単位あるいはフッ素または含フッ素置換基を含む芳香族単位を構成成 50

分とする液晶性芳香族ポリエステルもまた好ましく用い られる。

[0056]

【化19】

$$-0$$
 $\downarrow$ 
 $0$ 
 $\parallel$ 
 $-Bu$ 

[0057]

$$-0$$
  $0$   $0$ 

16

【化20】

【0058】以上説明した液晶性芳香族ポリエステルの分子量は、各種溶媒中、例えばフェノール/テトラクロロエタン(60/40(重量比))混合溶媒中30℃で測定した対数粘度が、通常0.05~3.0が好ましく、さらに好ましくは0.07~2.0の範囲にあるものである。対数粘度が0.05より小さい場合、得られた液晶性ポリエステルの強度が弱くなり好ましくない場合がある。また3.0より大きい場合には、液晶状態時40の粘性が高すぎ、その結果、配向性の低下や配向に要する時間の増加などの問題が生じる場合がある。

【0059】これら液晶性芳香族ポリエステルの合成法は、特に制限されるものではなく、当該分野で公知の重合法、例えば溶融重合法あるいは対応するジカルボン酸の酸クロライドを用いる酸クロライド法を用いることにより得ることができる。また溶融重合法で合成する場合には、例えば対応するジカルボン酸と対応するジオールのアセチル化物を高温下あるいは場合によっては高温高真空下で重合させることによって製造することができ

る。

【0060】上記重合反応を促進させるためには、従来から公知の酢酸ナトリウムなどの金属塩を使用することもできる。また溶液重合法を用いる場合は、所定量のジカルボン酸ジクロライドとジオールとを溶媒に溶解し、ピリジンなどの酸受容体の存在下に加熱することにより、容易に目的の液晶性芳香族ポリエステルを得ることができる。

【0061】また、該ポリエステルの分子量の調節は、 重合時間のコントロールあるいは仕込組成のコントロー ルによって容易に行える。

【0062】さらに本発明においては、上述のベースポリマーとなる液晶性高分子化合物以外に、該液晶性高分子化合物の主鎖または側鎖に、光学活性単位を含む光学活性な液晶性高分子化合物や上述のベースポリマーとなる液晶性高分子化合物に1種もしくは複数の低分子または高分子の光学活性な化合物を配合した、光学活性な液晶性高分子組成物などもベースポリマーとして用いるこ

とができる。

【0063】先ず、光学活性な液晶性高分子化合物について説明する。該高分子化合物は、ポリマー骨格中に光学活性部位を構造単位として含んだものであり、本発明に用いられる光学活性な液晶性高分子化合物は、自身で均一でモノドメインな配向をし、かつガラス相を有することによりその配向形態を容易に固定化できるものが好ましく用いられる。これらの例としては、光学活性な主鎖型液晶性高分子化合物(液晶性ポリエステル、液晶性ポリアミド、液晶性ポリエステルイミド、液晶性ポリカーボネートおよびこれらの混合物など)、あるいは光学活性な側鎖型液晶性高分子化合物(液晶性ポリアクリレート、液晶性ポリメタクリレート、液晶性ポリマロネート、液晶性ポリシロキサンおよびこれらの混合物など)が挙げられる。

【0064】上記光学活性な液晶性高分子化合物において、合成の容易さ、配向性、ガラス転移点などから光学\*

\*活性な主鎖型液晶性高分子化合物が好ましく、なかでも 光学活性な液晶性ポリエステルが特に好ましく、この中 でも光学活性な液晶性芳香族ポリエステルがさらに好ま しく用いられる。用いられる該液晶性芳香族ポリエステ ルとしては、オルソ置換芳香族単位を構成成分として含 むポリマーが最も好ましいが、オルソ置換芳香族単位を 含まなくても上述した要件を満たすものであれば使用す ることができる。

20

【0065】光学活性な液晶性ポリエステルは、上述において説明した液晶性芳香族ポリエステルに、以下に示す光学活性なジオール、ジカルボン酸、オキシカルボン酸などの光学活性基を1種または複数導入することにより得ることができる(式中、\*印は光学活性炭素を示す)。

【0066】 【化21】

[0067]

【化22】

【0068】など。

【0069】これらの光学活性な液晶性芳香族ポリエス テル中に占める光学活性な基の割合は、通常0.05~ る。上記光学活性な液晶性芳香族ポリエステルの分子量 は、各種溶媒中たとえばフェノール/テトラクロロエタ ン(60/40)の混合溶媒中30℃で測定した対数粘 度が、 $0.05\sim3.0$ が好ましく、さらに好ましくは 0.07~2.0の範囲である。対数粘度が0.05よ り小さい場合、得られた液晶性ポリエステルの強度が弱 くなる場合があり、また3.0より大きい場合、液晶状 態時の粘性が高すぎて配向性の低下や配向に要する時間 の増加などの問題が生じる場合がある。該ポリエステル\* \*の重合は、溶融重縮合法あるいは酸クロライド法など従 来公知の方法によって行うことができる。

【0070】次に、光学活性な液晶性高分子組成物につ 80モル%であり、好ましくは $0.5\sim60$ モル%であ 30 いて説明する。該液晶性高分子組成物は、上述した液晶 性高分子化合物に光学活性化合物を混合することによっ て得ることができる。該光学活性化合物としては、低分 子量、高分子量を問わず、光学活性な部位を有する化合 物であれば、いずれも使用することができ、具体的には 次のような化合物を挙げることができる。

> 【0071】低分子化合物の例としては、 [0072]

【化23】

23
$$C_{n}H_{2n+1}O \longrightarrow OCO \longrightarrow O(CH_{2})_{2}CHC_{2}H_{3}$$

$$CH_{3}$$

$$(n = 7, 8)$$

[0073]

【0074】コレステロール誘導体などが挙げられ、こ れらの化合物を1種または複数配合する。

【0075】次に高分子化合物の例としては、光学活性 な基を有する高分子化合物、例えばポリアクリレート、 ポリメタクリレート、ポリマロネート、ポリシロキサ

ン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエステルアミド、 ポリカーボネート、ポリペプチド、セルロース、および これらの混合物なども用いることができる。これら光学 活性な基を有する高分子化合物または混合物は、それ自 50 体が液晶性を示す化合物または混合物であることが望ま

しいが、該化合物または混合物自体は液晶性を示さない が、上述したベースポリマーとの組成物にした際、その 組成物が均一な液晶相を示すものであれば本発明におい て用いることができる。

【0076】上記光学活性な基を有する高分子化合物に おいて、好ましくは液晶性を示すポリエステル、なかで\*

\*も芳香族主体の光学活性な液晶性芳香族ポリエステルが 最も好ましく、具体的には次のような構造単位から構成 される該ポリエステルを例示することができる。

26

[0077] 【化25】

[0078]

$$n = 2 \sim 1 2$$

[0081]

【化29】

[0084]

[0085]

【化33】

ያበ

[0086]

【0087】 【化35】

【0088】上記の如き光学活性な基を有する液晶性芳香族ポリエステルの分子量は、各種溶媒中たとえばフェノール/テトラクロロエタン(60/40)の混合溶媒中30℃で測定した対数粘度が0.01~10.0が好ましく、さらに好ましくは0.05~3.0の範囲である。対数粘度がこの範囲にない場合、ベースポリマーと混合した際に相分離する恐れがある。該ポリエステルの重合は、溶融重縮合法あるいは酸クロライド法など従来50

公知の方法によって行うことができる。

【0089】こうして得られた光学活性な基を有する液晶性芳香族ポリエステルは、ベースポリマーとなる液晶性高分子化合物に混合され、本発明に好適に用いられる。以上説明した、光学活性な液晶性高分子組成物中に占める光学活性化合物の割合は、通常0.05~80モル%であり、好ましくは0.5~60モル%である。

【0090】次に、光照射により配向形態の制御を司る 光反応性部位および該部位を有する光反応性化合物につ いて説明する。

【0091】光反応性部位とは、ベースポリマーとなる液晶性高分子化合物、例えば、液晶性芳香族ポリエステル、光学活性な液晶性芳香族ポリエステルなどに光反応 性部位を有する光反応性化合物を配合または該部位を主鎖若しくは側鎖に導入することによって、その例えば光反応性部位を有する該化合物が配合された液晶性芳香族ポリエステル組成物若しくは光学活性な液晶性芳香族ポリエステル組成物、または、光反応性部位を導入した液晶性芳香族ポリエステル若しくは光学活性な液晶性芳香族ポリエステルが、液晶状態において形成せしめる配向形態を光照射によって、液晶状態において光照射前とは異なった配向形態に変化させうる性質を有する部位であり、光照射による配向形態の制御を司る部分である。

【0092】本発明において、用いることができる光反

応性部位および光反応性化合物は、上記の如き性質を持つ光反応性部位であればどのようなものでも使用することができるが、なかでも光照射した結果、液晶性高分子化合物、例えば液晶性芳香族ポリエステル、光学活性な液晶性芳香族ポリエステルなどのねじれ角を変化させるような性質を持つものが好ましい。具体的には、光照射によりキラリティーが変化するような性質を持つ光反応性光学活性部位、光照射によって立体構造が変化する性質を有する光反応性部位、および、これらの部位を1種または複数有する光反応性化合物を好ましく用いること 10 ができる。

【0093】先ず、光照射によりキラリティーが変化することによって、結果として液晶状態における配向形 \*

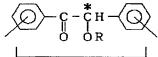
\*態、特にねじれ角の変化を伴う配向形態の制御を司る光反応性部位について説明する。該光反応性部位の例としては、光照射により光学活註中心の結合が開裂するような構造、また光照射によって光学活性中心のエピ化、ラセミ化がおこるような構造、あるいは光照射によって光学活性中心の反転が起こるような構造、さらには分子軸上に光学活性中心がある結果、他の部位が異性化すると結果的に光学活性部位の反転が起こったことになるような構造などを有するものを挙げることができる。このような構造としては、

【0094】 【化36】

Rは、水素、炭素数し~20のアルキル基 またはアリール基

【0095】および 【0096】

※【化37】



Rは、水素、炭素数1~20のアルキル基またはアリール基

【0097】をもつ構造〔下線はその部分の構造が組み ★ 【0098】 込まれることを意味する〕 ★ 【化38】

$$\bigcirc C \nearrow C \nearrow C H - R$$

R, R' は、炭素数1~20のアルキル基、 アルコキシ基またはアリール基 R≠R'

【0099】 および 【0100】 ☆【化39】

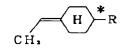
☆40

素数1~20のアルキル基、 基またはアリール基

【0101】をもつ構造さらには、

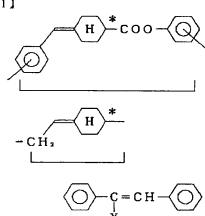
[0102]

\*【化40】



炭素数1~20のアルキル基、 キシ基またはアリール基

【0103】および [0104] 【化41】



- ※【0105】をもつ構造などが挙げられる(式中、\*印 は光学活性炭素を示す)。
- Ж 【0106】次に、光照射により立体構造が変化するこ 30 とによって、結果として液晶状態における液晶性高分子 化合物、例えば液晶性芳香族ポリエステル、光学活性な 液晶性芳香族ポリエステルなどの配向形態を変化させう る性質を持つ光反応性部位について説明する。このよう な光反応性部位の構造例としては、光照射により異性化 するような構造が挙げられる。該構造として具体的に は、

[0107] 【化42】

Cl、Br等のハロゲン、CN基

【0108】および

[0109]

【化43】

【0110】をもつ構造などを挙げることができる。

【0111】上記の如き立体構造が変化する光反応性部位は、光学活性でない化合物中に存在しても有効に作用するが、光学活性化合物中に、その中でも光学活性高分子化合物中に存在するほうが有効に作用するため好ましく、特に光学活性中心に近接して存在する方が光照射による配向形態の変化効果の点で好ましい。

【0112】またキラリティーおよび立体構造が変化す 20 る光反応性部位は、光照射による配向形態の変化効果の点で、液晶性を示す化合物、特に液晶性高分子化合物中に存在することが望ましい。しかし光反応性部位を有する化合物が液晶性を示さなくても、該化合物を上述したベースポリマーとなる液晶性高分子化合物、例えば液晶\*

\* 性芳香族ポリエステル、光学活性な液晶性芳香族ポリエステルなどに混合した際、均一な液晶相を形成するのであるならば特に問題なく使用できる。

【0113】以上説明した光反応性部位は、該光反応性部位を有する化合物を上述のベースポリマーとなる液晶性高分子化合物、例えば液晶性芳香族ポリエステル、光学活性な液晶性芳香族ポリエステルなどに1種または複数配合したもの、または、光反応性部位を上記の如きベースポリマーの主鎖あるいは側鎖に共有結合あるいはイオン結合などで1種または複数導入したもの、などいずれの場合においても本発明の光学フィルムを好適に得ることができる。

【0114】次に光反応性部位を有する光反応性化合物について説明する。該化合物は、上記の如き光反応性部位を有する低分子および/または高分子化合物であり、その中でも液晶性を示す低分子および/または高分子化合物が本発明においては望ましいが、上記の説明でもしたようにベースポリマーとなる液晶性高分子化合物、例えば液晶性芳香族ポリエステルや光学活性な液晶性芳香族ポリエステルなどに混合した際、均一な液晶相を形成するのであるならば特に問題なく使用することができる。

【0115】該化合物の低分子化合物としては、

[0116]

【化44】

$$C_n H_{2n+1}O \longrightarrow OOC \longrightarrow C \longrightarrow C_8 H_{13}$$

$$C_n H_{2a+1}O \longrightarrow COO \longrightarrow COO \longrightarrow CH_8$$

$$C_n H_{2a+1}O \longrightarrow COO \longrightarrow COO \longrightarrow CH_8$$

$$CH_8 C \longrightarrow CH_8$$

$$CH_8 C \longrightarrow CH_8$$

$$CH_8 C \longrightarrow CH_8$$

$$CH_8 C \longrightarrow CH_8$$

$$CH_9 C$$

X, Yは水素、C1、Br等のハロゲン、炭素数が1から4のアルキル基もしくはアルコキシ基またはフェニル基を示す k, 1は0~2である

$$X_{(k)} 
\xrightarrow{C \to CH} 
\xrightarrow{\gamma_{(1)}}$$

X, Yは水素, C1, Br等のハロゲン、炭素数が1から4のアルキル基もしくはアルコキシ基またはフェニル基などのアリール基をあらわす k, 1は0~2である Rは水素、炭素数1から6のアルキル基またはフェニル基などのアリール基をあらわす

[0117]

$$C_n H_{2n+1}O \longrightarrow COO \longrightarrow CH = CH \longrightarrow CN$$

$$C_n H_{2n+1}O \longrightarrow N = N \longrightarrow 0 - CH_2 CHCH_2 CH_3$$

$$C_n H_{2n+1}O \longrightarrow COO \longrightarrow N=N \longrightarrow OCO \longrightarrow OC_n H_{2n+1}$$

[0118]

【化46】

【0119】などを挙げることができるが、本発明にお いてはある程度分子量が高い化合物を用いることが望ま しく、以下に説明する高分子化合物を用いることが好ま

【0120】該化合物の高分子化合物の例としては、上\*

, Y, Zは水素, Cl, Br等のハロゲ、炭素数1から4のアルキル基またはアコキシ基、アミノ基もしくはメチルアミ 基、ジメチルアミノ基などの炭素数1か4のアルキル基を1または2持つアミノ mは0~2である

\* 記の如き各種構造の光反応性部位を有する低分子化合物 の二量体、三量体、四量体および重合体などの高分子化 合物を用いることができ、具体的には、

40

[0121] 10 【化47】

【0122】を単位とする、

[0123]

※【化48】

 $n=2以上、好ましくは<math>n=2\sim4$ 

【0124】の如き二量体、三量体、四量体およひ重合 体などの高分子化合物の他に、上述の光反応性部位を有 するポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリマロ ネート、ポリシロキサン、ポリエステル、ポリアミド、 ポリエステルアミド、ポリカーボネート、ポリペプチ ド、セルロースおよびこれらの混合物などを挙げること★ ★ができる。なかでもポリエステルが、特に芳香族主体の ポリエステルが好ましく、具体的には次のようなポリエ ステルを例示することができる。

[0125]

【化49】

[0126]

【化50】

# [0127]

【0128】上記ポリマー中に占める光反応性部位の割合は、光反応性部位のねじれ角に与える影響の程度や所望する変化量の割合により、適宜に選択する必要があるが、通常0.1モル%~80モル%であり、好ましくは0.5モル%~50モル%が望ましい。0.1モルより少ない場合には、十分な変化量を得ることが難しくなる場合があり、80モル%より多い場合には、ベースポリマーとなる液晶性高分子化合物に配合した際、例えば液晶性芳香族ポリエステルなどとの相分離が起こりやすくなる場合があ

【0129】これらのポリマーの分子量は、たとえばフェノール/テトラクロロエタン中30℃で測定した対数粘度が、0.05から5.0の範囲が好ましい。対数粘度が5.0より大きい場合は、粘性が高すぎて結果的に配向性の低下を招き好ましくない場合があり、また0.05より小さい場合は、組成のコントロールが難しくなる場合がある。

【0130】上記化合物は、ベースポリマーである、少なくとも1種の液晶性高分子化合物若しくは少なくとも 201種の液晶性高分子化合物を含む組成物に、1種または複数配合することができ、本発明の効果を損なうことがない範囲内であれば、異なった種類の光反応性化合物を\*

\*複数配合しても何ら問題ない。

【0131】尚、該化合物とベースポリマーとなる少なくとも1種の液晶性高分子化合物または少なくとも1種の液晶性高分子化合物を含む組成物との混合は、固体混合、溶液混合、あるいはメルト混合などの方法で行える。

【0132】次に、主鎖あるいは側鎖に光反応性部位を有する液晶性高分子化合物について説明する。該液晶性高分子化合物とは、上記の如き性質を有する光反応性部位を、上述において説明したベースポリマーの側鎖または主鎖に導入したものであり、例えば液晶性ポリエステル、光学活性な液晶性ポリエステルなどに光反応性部位を持つジオール、ジカルボン酸、オキシカルボン酸などを導入することによって得ることができる。具体的には、以下に示すような光照射によってそのキラリティーが変化する光反応性の光学活性部位を持つジオール、ジカルボン酸、オキシカルボン酸、オキシカルボン酸、オキシカルボン酸、オキシカルボン酸などを導入する(式中、\*印は光反応性光学活性炭素を示す)。

【0133】 【化52】

Rは水素、炭素数1から6のアルキル基またはフェニル基などのアリール基をあらわす

[0134]

る。

【化53】

【0135】 【化54】

[0136] 【化55】

Xは水素、Cl, Br等のハロゲン、 CN基、または炭素数1~4のアルキ ル基またはアルコキシ基をあらわす

X は水素、 C 1. B r 等のハロゲン、 C N 基、または炭素数 1 ~ 4 のアルキ ル基またはアルコキシ基をあらわす

Xは水素、Cl.Br等のハロゲン、 CN基、または炭素数1~4のアルキ ル基またはアルコキシ基をあらわす

【0137】これらの光反応性部位が液晶性高分子化合物中に占める割合は、通常0.1モル%~80モル%であり、好ましくは0.5モル%~50モル%、より好ましくは1モル%~30モル%、さらに好ましくは5モル%~25モル%である。0.1モル%より少ない場合は、十分な変化量を得ることが難しくなる場合があり、80モル%より多い場合には、配向性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0138】この光反応性部位を導入した液晶性高分子化合物の分子量は、たとえばフェノール/テトラクロロエタン中30℃で測定した対数粘度が、0.05から5.0の範囲が好ましい。対数粘度が5.0より大きい場合は、粘性が高すぎて結果的に配向性の低下を招く場合があり、また0・05より小さい場合は、組成のコントロールが難しくなる場合がある。

【0139】上記の如き光反応性部位を導入した液晶性 40 高分子化合物および光反応性部位を導入した液晶性高分子化合物を少なくとも1種含む組成物には、上記において説明した光学活性な低分子および/または高分子化合物を、全体として均一な液晶相を示す組成物となるのであるならば何ら問題なく配合することができる。 \*

\*【0140】以上説明したように、本発明に用いられる 液晶性高分子とは、少なくとも1種の液晶性高分子化合 物、または、少なくとも1種の液晶性高分子化合物を含 む液晶性高分子組成物をベースポリマーとし、該ベース ポリマーが液晶状態において形成する配向形態を光照射 によって、光照射と同時、または、光照射した後に、液 晶状態において光照射前とは異なった形態に変化させう る性質を持った、少なくとも 1 種の光反応性化合物をベ ースボリマーに配合した組成物、光照射によって光照射 と同時または光照射した後に、液晶状態において光照射 前とは異なった配向形態に変化させうる性質を持った光 反応性部位の1つ若しくは複数を、ベースポリマーの側 鎖若しくは主鎖に導入した、光反応性を有する液晶性高 分子化合物または光反応性を有する液晶性高分子化合物 を少なくとも1種含む組成物、および、これらの混合物 などである。

【0141】以下に、本発明に用いられる液晶性高分子の代表的な具体例を挙げる。

[0142]

【化56】

52

【0143】で示されるポリマー(m/n=通常99. \*【0144】 9/0.  $1 \sim 80/20$ 、好ましくは99. 5/0. 5 【化57】  $\sim 90/10$ 、さらに好ましくは99/ $1 \sim 95/5$ )\*

【0145】で示されるポリマー (m/n=0.5/9 ※ 【0146】 9.  $5\sim10/90$  好ましくは  $1/99\sim5/95$ ) ※ 【化58】

【0147】で示されるポリマー (m/n=0.5/9 ★ 【0148】 9.5~20/80、好ましくは1/99~10/9 【化59】 0) ★

$$c \xrightarrow{55} c \xrightarrow{} c$$

【0149】で示されるポリマー(k=1+m+n、k\* [0150]  $/n=99.5/0.5\sim50/50$ 、好ましくは99 【化60】  $/1 \sim 80/20$ ,  $1/m = 5/95 \sim 95/5$ )

$$\begin{array}{c|c}
 & & & & & & & & & & \\
\hline
 & & & & & & & & \\
\hline
 & & & & & & & \\
\hline
 & & & & & & \\
 & & & & & & \\
\hline
 & & & & & \\
 & & & & & \\
\hline
 & & & \\
\hline
 & & & &$$

【0151】で示されるポリマー(k=1+m+n、k $/n=99.5/0.5\sim90/10$ 、好ましくは99  $/1 \sim 95/5$ ,  $1/m = 50/50 \sim 95/5$ )

% [0152] 【化61】

$$(A)$$

$$c_{F},$$

$$c_{G},$$

$$c_{G$$

(B) O (CH2)2 O

【0153】で示される組成物((A)/(B)=通常 99.9/0.1~70/30 (重量比)、好ましくは 99.5/0.5~80/20、さらに好ましくは99 50

 $/1 \sim 90/10$ , m = k + 1,  $k/1 = 75/25 \sim$ 25/75, p=q+r, q/r=80/20~20/80)

57

[0154]

【化62】

(A)

(B)

【0155】で示される組成物 ((A) / (B) =通常 99.9/0.1~80/20 (重量比)、好ましくは 99.5/0.5~90/10、好ましくは 99/1~ 95/5、k=1+m.1/m=80/20~20/88

[0156]

\* 0)

【化63】

95/5, k = 1 + m,  $1/m = 80/20 \sim 20/8*$ (A)

(B)

$$+ \circ c - \bigcirc - c \circ + - \downarrow \circ - \circ - \circ + \downarrow \circ$$

【0157】で示される組成物 ((A) / (B) =通常 99.9/0.1~50/50 (重量比)、好ましくは 99.5/0.5~70/30、好ましくは 99/1~ 80/20、k=1+m、1/m=25/75~75/\*

 $\times 25$ , p=q+r,  $q/r=20/80\sim80/20$ ,  $p/s=99/1\sim70/30$ )

[0158]

【化64】

【0159】で示されるポリマー(k+n=1+m、k \* 【0160】 / n= 通常99 $/ 1\sim 30/70$ 、好ましくは95 $/ 5\sim 50/50$ 、 $1/m=75/25\sim 25/75$ ) \*

$$(A) \qquad + \left( \begin{matrix} c \\ c \end{matrix} - \left( \begin{matrix} c \\ c \end{matrix} - \left( \begin{matrix} c \\ c \end{matrix} \right) - \left( \begin{matrix} c \\ c \end{matrix} + \left( \begin{matrix} c \\ c \end{matrix} - \left( \begin{matrix} c \\ c \end{matrix} - \left( \begin{matrix} c \\ c \end{matrix} \right) - \left( \begin{matrix} c \\ c \end{matrix} + \left( \begin{matrix} c \\ c \end{matrix} - c \end{matrix} -$$

【0161】で示される組成物((A) / (B) =通常  $*=q+r, q/r=20/80\sim80/20$  1/99~40/60(重量比)、好ましくは5/95 20 【0162】 \*=20/80, m=k+1, k/1=99.5/0.5 【化66】 \*=0/100, fましくは90/10~10/90、p\*\*

$$\begin{array}{c|c}
 & \downarrow & \downarrow \\
 & \downarrow & \downarrow \\$$

【0163】で示されるポリマー(k+m=1+n、 $k/m=1/99\sim90/10$ 、好ましくは $5/95\sim20/80$ 、 $1/n=25/75\sim75/25$ )

(式中、\*印は光反応性光学活性炭素を、+印は光非反応性光学活性炭素をそれぞれ示す。また下線は、光反応性部位単位または光反応性部位を有する化合物をそれぞ 40 れ示す。)

【0164】尚、以上説明した光照射によって配向形態が変化しうる性質を有す液晶性高分子には、例えば、界面活性剤や色素などそれ自体では液晶性を示さない添加物を、該添加物を含む液晶性高分子が全体として液晶性を示し、本発明の効果を損なわなければ特に問題なく添加することができる。

【0165】本発明の光学フィルムは、以上の液晶性高分子を配向基板上で膜を形成させた後、該液晶性高分子膜の少なくとも一部に光を照射して液晶性高分子膜の液 50

晶状態における配向形態を変化させ、その配向形態を固定化した、光学性能を全面または部分的に制御することができる光学フィルムである。

【0166】本発明において用いられる配向基板としては、プラスチックフィルム基板、アルカリガラス、ホウ珪酸ガラス、プリントガラスなどのガラス基板、アルミ、鉄、銅などの金属箔基板、好ましくは、ラビング処理を施したポリイミド膜、ポリビニルアルコール膜などの有機薄膜あるいは二酸化珪素の斜め蒸着膜などを有するガラス基板、プラスチックフィルム基板または金属箔基板、延伸処理または表面を直接ラビング処理したプラスチックフィルム基板、さらには表面を直接ラビング処理した金属箔基板などを挙げることができる。上記プラスチックフィルムとしては、例えばポリメチルメタクリレートなどのアクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルフォ

ン、ポリフェニレンサルファイド、ポリオレフィン、ポ リイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポ リアミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテル ケトン、ポリケトンサルファイド、ポリスルフォン、ポ リフェニレンオキサイド、ポリエチレンテレフタレー ト、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール、エ ポキシ樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。尚、配 向基板に配向能を付加するためのラビングなどの配向処 理は、基板の任意の方向に対して施すことができる。

【0167】次に配向基板上に液晶性高分子の膜を形成 10 する方法について説明する。膜形成は任意の方法で行う ことができ、例えば溶液塗布、溶融塗布などの方法を例 示することができる。膜厚などの品質の点から、液晶性 高分子を適宜の溶媒に溶解し、塗布設備を用いて塗布 し、乾燥して液晶性高分子膜を形成する方法が適当であ る。

【0168】液晶性高分子溶液を調製する場合、用いる ことのできる溶媒は用いられる液晶性高分子の種類によ って異なるが、通常はクロロホルム、ジクロロエタン、 テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロ 20 ロエチレン、オルソジクロロベンゼンなどのハロゲン化 炭化水素、ハロゲン化炭化水素とフェノール、パラクロ ロフェノールなどのフェノール類との混合溶媒、テトラ ヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセト アミド、ジメチルスルホキシド、Nーメチルピロリドン などである。

【0169】また溶液の濃度は、液晶性高分子と溶媒の 組み合わせにより異なるが、通常は1~60%の範囲で 使用され、好ましくは5~50%、より好ましくは10 ~30%の範囲である。また塗布方法には、スピンコー 30 ト法、プリント法、浸漬引き上げ法、ロールコート法、 カーテンコート法、スロットコート法などを採用するこ とができる。

【0170】配向基板上に上記の方法などによって液晶 性高分子膜を形成した後、該液晶性高分子膜を配向させ る目的で熱処理をおこなう。該熱処理の条件は、界面効 果による配向を助ける意味で配向形成時の液晶性高分子 の粘性は低い方がよく、従って熱処理温度は高い方が好 ましいが、本発明において用いられる液晶性高分子は、 液晶相より高温部に等方相を有する場合が多いために、 等方相への転移温度より低い温度で行うほうが好まし い。一般的には、50℃~300℃の範囲が好適であ り、特に100℃~260℃の範囲が好適である。

【0171】配向基板上で十分な配向形態を得るために 必要な熱処理時間は、用いる液晶性高分子の種類、熱処 理温度などにより異なり、一概にはいえないが、10秒 ~120分の範囲が好ましく、特に30秒~60分の範 囲が好ましい。

【0172】次に本発明において、液晶性高分子膜に照 射する光は、例えば太陽光、紫外線、ハロゲンランプ、

キセノンランプなどを挙げることができ、使用する液晶 性高分子の種類により適宜選択する必要がある。通常、 本発明においては紫外光が好適に用いられ、好ましくは 200~400 n m の紫外光が、より好ましくは300 ~400 n mの紫外光が、さらに好ましくは330~3 80 nmの紫外光が好適に用いられる。

62

【0173】光の照射量は、使用する光反応性部位の種 類や高分子液晶の膜厚によって異なるが、通常1m1/  $cm^2 \sim 500 J/cm^2$ 、好ましくは $5mJ/cm^2$ ~100J/cm²、さらに好ましくは10mJ/cm ²~30J/cm²の範囲で選択できる。

【0174】部分的に光を照射する方法は、特に制限は なく、目的とする要求性能などに応じて適宜選択でき る。具体的には、レジストなどの露光を行うようにフォ トマスクを有する露光機を用いる方法、ステッパを用い る方法およびレーザーなど微細に絞りこんだ光束を用い る方法などを挙げることができる。いずれの方法を用い ても特に問題はないが、量産性の観点からフォトマスク を用いた露光機を用いる方法が好ましい。この場合、数 10μm程度の微細加工も可能であり、露光量を変えた り光透過率が異なる複数の領域を有する階調マスクを用 いることなどによって、微細なパターン毎に光学性能、 特に液晶性高分子のねじれ角の変化に伴う配向形態の制 御を微細なパターン毎に施した大面積の光学フィルムを 得ることが可能となる。尚パターンの形状としては、ス トライプ状、モザイク状、格子状など用途に応じて任意 の形状を採用することができる。

【0175】上記の方法を用いるなどして、微細領域毎 に異なった量の光を照射することにより、例えば、微細 領域毎に配向形態が異なった光学性能、具体的には、異 なったねじれ角を有するミクロ光学素子アレイに好適に 用いることができる光学フィルムを得ることが可能とな る。このとき、光反応性化合物における光学活性部位お よび光反応性を示さない化合物の光学活性部位の種類を それぞれ適宜に選択することにより、ねじれ構造を有す る配向形態を形成する液晶性高分子のねじれの方向を、 右回りおよび左回りのいずれをも実現することができ る。

【0176】本発明の方法で製造される光学フィルムの ねじれ角の範囲には、特に制限はなく、目的とする光学 素子に要求される光学性能により、光未反応性の光学活 性部位や光反応性光学活性部位の種類、それらの光学純 度や液晶性高分子中の濃度、さらには光学フィルムの膜 厚などにより、適宜に選択できるが、通常5万°~-5 万°、好ましくは1万°~-1万°、さらに好ましくは 5,000°~-5,000°の範囲が適当である。5 万。を超えたり-5万。未満のものを製造することもで きるが、フィルムの膜厚を厚くしたり、光未反応性の光 学活性部位や光反応性光学活性部位の濃度を高くする必 50 要があり、また、その結果、配向性が弱まる恐れがあ

る。尚、配向基板上の液晶性高分子の膜全面に光を均一 に照射することによって、全面が同じ光学性能を持つ光 学フィルムの作製ももちろん可能である。

【0177】本発明において光を照射する時期は、塗布を行い高分子液晶の膜を形成した後から、配向形態を固定化するまでの間であればいずれでもよい。熱処理中に光照射することも可能であるが、熱処理中、液晶性高分子は液晶状態であり、これと上記のマスクなどを接触させると、均一な膜形成が困難となる場合がある。また、液晶性高分子膜とマスクとの間に接触しない程度一定間隔を設け、光照射をした場合、特に微細領域に光照射をした際など、正確性に欠ける恐れがあり、工程の複雑化が懸念される。したがって本発明においては、熱処理を開始する前、またはいったん熱処理し、該膜を固定化させた後に光照射を行う方が、マスクなどを液晶性高分子膜に接触させて使用できる、など工程の簡便さ、また光照射領域の正確性といった観点から好ましい。

【0178】本発明の光学フィルムは、液晶性高分子膜の状態に関わらず、光を照射した後に、液晶性高分子を液晶状態にして配向せしめ、その後、該配向形態を固定 20化する、「光照射→配向→固定化」という工程を繰り返し行って製造することが可能である。具体的に本発明の光学フィルムの製造工程を説明すると、

①無配向(固体状態)→光照射→配向(液晶状態)→固定化(固体状態)

②配向(液晶状態)→固定化(固体状態)→光照射→配向(液晶状態)→固定化(固体状態)

②配向(液晶状態)→光照射→配向(液晶状態)→固定化(固体状態)

④無配向(固体状態)→光照射→配向(液晶状態)→固定化(固体状態)→光照射→配向(液晶状態)→固定化(固体状態)

という工程パターンが考えられる。尚、無配向とは、配向基板上に液晶性高分子の膜を形成し、配向を形成せずに固体状態となったフィルム、またはポリドメイン状態のフィルムである。本発明の製造方法は、上記工程パターンに限定されるものではない。該工程パターンにおいて、最後の固定化の後、再度、光を照射し、液晶状態にして配向させ、固定化する、という工程を繰り返し行うことができる。

【0179】本発明において、光照射によって配向形態を制御する時期は、目的とする光学フィルムの種類、液晶性高分子の種類、製造ラインなどに応じて適宜に選択する必要があるが、大きく分けると配向基板上に形成された液晶性高分子膜が呈している状態、すなわち液晶状態、固体状態によって異なる。液晶性高分子膜が液晶状態を呈している場合には、光照射と同時に、配向形態の制御を行うことができる。また液晶性高分子膜が固体状態にあるときは、具体的に説明すると、配向基板上に液晶性高分子の膜を形成した後、いったん配向形態を例え 50

ば熱処理を行って形成し、それを固定化して得られた固体状態を呈している液晶性高分子膜、または、配向基板上に液晶性高分子の膜を形成し、その後、固体状態とした無配向の液晶性高分子膜に光を照射する。光を照射すると、光照射部分は、光照射前と固体状態においては見かけ同一ではあるが、この液晶性高分子膜に対し、液晶状態を示す温度の熱を加える、詳しくは上記にて説明した熱処理を行うことによって、光照射部分の光反応性部位または光反応性部位を有する化合物の作用により、液

晶状態において配向形態の変化が起こり、光照射前とは

異なった配向形態に制御することができる。

64

【0180】以上のようにして得られた、ある領域毎若しくは微細領域毎にそれぞれ配向形態が異なる液晶性高分子膜、または、全面が同一の配向形態である液晶性高分子膜が形成した、ねじれネマチック配向、ネマチック配向、ねじれチルト配向など、それぞれの配向形態を、液晶性高分子のガラス転移点以下の温度に冷却することにより固定化することが本発明において好ましく、この方法を用いることにより配向形態を損なわずに固定化された光学フィルムを得ることができる。

【0181】一般的に液晶相より低温部に結晶相を持っている液晶性高分子を用いた場合、液晶状態における配向は、冷却することにより壊れてしまう恐れがある。本発明においては、液晶相を示す温度領域より下の温度においてガラス相を有するポリマー系を使用するためにそのような現象が生じることがなく、配向形態を壊すことなく固定化することができる。

【0182】冷却する速度は特に制限はなく、加熱雰囲気中からガラス転移点以下の雰囲気中に出すだけで固定化される。また、生産の効率を高めるために、空冷、水冷などの強制冷却を行っても良い。但し、使用する液晶性高分子の種類によっては、ねじれ角が冷却速度によって若干変化することがある。このような液晶性高分子を使用する場合、冷却操作は該液晶性高分子の性質に応じた条件下で行うことが好ましい。

【0183】固定化後の液晶性高分子膜、すなわち本発明の光学フィルムの膜厚は特に制限はない。該フィルムの複屈折によっても異なるが、 $0.01\mu$  m以上、好ましくは $0.1\mu$  m以上、より好ましくは $0.5\mu$  m以上、さらに好ましくは $1\mu$  m以上である。 $0.01\mu$  m未満では精度のよい膜厚の調製が困難となるので好ましくない。またあまり厚くなると配向の規制力が弱まり好ましくなく、この観点から $100\mu$  m以下、好ましくは $50\mu$  m以下、より好ましくは $20\mu$  m以下、さらに好ましくは $10\mu$  m以下の範囲が適当である。

【0184】以上の工程によって得られた本発明の光学フィルムは、配向基板上で流動性を示さず、仮に配向基板を剥離したとしても、フィルム形状および配向形態を形成したままの状態を保つことができ、最終的に製品として使用しても差し支えない状態に固定化されたもので

65

ある。

【0185】本発明の光学フィルムを、種々の光学素子に用いる場合、光学フィルムが実用上十分な自己支持性を有している場合には、フィルム単体で使用しても何ら差し支えない。また、自己支持性を持たない場合には、配向基板が透明で光学的に等方であるか、あるいは光学的に異方であったり不透明である場合でも目的とする光学素子としての使用に問題とならないものであれば、そのまま目的とする光学素子として使用することができる。

【0186】例えば、金属薄膜のように不透明な基板を 用いている場合でも、反射特性を利用する用途には使用 できる。一方、配向基板上で液晶性高分子膜を配向固定 化した後、この該膜を基板から剥離して光学用途に、よ り適した別の基板上に移しかえることもできる。

【0187】例えば、使用する配向基板が、配向形態を得るために必要なものであるが光学素子として使用する場合の性質に好ましくない影響を与えるような場合、その基板を配向固定化後の光学フィルムから除去して用いることができる。具体的には次のような方法を採ること 20 ができる。

【0188】目的とする光学素子に適した基板(以下、第2の基板と言う)と配向基板上の光学フィルムとを、接着剤または粘着剤を用いて貼りつける。次に、配向基板と本発明の光学フィルムの界面で剥離し、光学フィルムを光学素子に適した第2の基板側に転写して目的とする光学素子を製造する。

【0189】転写に用いられる第2の基板としては、適 度な平面性を有するものであれば特に限定されない。例 えば、透過型の光学素子の場合には、ガラスや透明で光 30 学的等方性を有するプラスチックフィルムが好ましい。 かかるプラスチックフィルムの例としては、ポリメタク リレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエー テルスルフォン、ポリフェニレンサルファイド、ポリア リレート、アモルファスポリオレフィン、トリアセチル セルロースあるいはエポキシ樹脂などをあげることがで きる。なかでもポリメチルメタクリレート、ポリカーボ ネート、ポリアリレート、トリアセチルセルロース、ポ リエーテルスルフォンなどが好ましく用いられる。ま た、光学的に異方性であっても、目的とする光学素子と 40 しての使用に問題とならないものであれば使用すること ができる。このような例としては、延伸ポリエチレンテ レフタレートフィルムやポリカーボネートなどの位相差 フィルムがあげられる。

【0190】また用いられる透光性基板の別な種類として偏光フィルムを例示することができる。偏光フィルムは液晶ディスプレイに必須な光学素子であり、基板として偏光フィルムを用いれば、本発明の光学フィルムと偏光フィルムが一体化された新たな光学素子とすることができ、極めて好都合である。

66

【0191】さらに用いられる第2の基板の例として液晶表示セルそのものをあげることができる。液晶表示セルは、上下2枚の電極付きガラス基板を用いており、この上下いずれかあるいは両面のガラス上に本発明の光学フィルムを転写すれば、表示セルの基板ガラスそのものが目的の光学素子となる。また表示セルを形成するガラス基板そのものを配向基板として本発明の光学フィルムを製造することももちろん可能であるし、該光学フィルムを表示セル内部に組み込んで用いることもできる。

【0192】一方、反射型の光学素子に本発明の光学フィルムを用いる場合においては、転写に用いられる基板として、透明および不透明なガラス板、プラスチックフィルム、金属板を例示できる。かかる金属板としては銅、ステンレス、アルミニウムなどをあげることができる。

【0193】転写に用いられる第2の基板と本発明の光学フィルムとを貼りつける接着剤または粘着剤は、光学グレードのものであれば特に制限はないが、アクリル系、エポキシ系、エチレンー酢ビ共重合体系、ゴム系などを用いることができる。

【0194】本発明の光学フィルムを用いた光学素子に適した第2の基板への転写は、接着後配向基板を該光学フィルムとの界面で剥離することにより行える。剥離の方法は、ロールなどを用いて機械的に剥離する方法、構造材料すべてに対する貧溶媒に浸漬したのち機械的に剥離する方法、貧溶媒中で超音波をあてて剥離する方法、配向基板と該光学フィルムとの熱膨張係数の差を利用して温度変化を与えて剥離する方法、配向基板そのものまたは配向基板上の配向膜を溶解除去する方法などを例示することができる。剥離性は、用いる液晶性高分子と配向基板の密着性によって異なるため、その系に最も適した方法を採用すべきである。

【0195】次に、本発明の方法で製造された同一面内 に異なった光学性能を示す複数の領域を有する光学フィ ルムを用いた光学素子の応用について例をあげて説明す る。例えば、液晶ディスプレイの視野角改良板としての 応用について例示できる。液晶ディスプレイの視野角改 良法としては、液晶セル中の画素を分割して、それぞれ 別の配向制御を行う方法が提案されているが(例えば、 特開平5-224207号公報など)、製造法が繁雑に なることからコスト的に問題があった。一方、ねじれネ マチック液晶の補償層を用いて視野角特性を改良する方 法も提案されているが(例えば、特開平5-40277 号公報など)、提案されている方法での視野角改良効果 は視野角を全方位にわたって改良するものではなく、視 野角の良好な方位を移動させるにすぎず、この点で視野 角特性改良の技術としては制限があった。しかしなが ら、本発明の光学フィルムを用いた光学素子を用いるこ とにより、容易に視野角を全方位にわたり改良できる。 すなわち、フォトマスクを通して光を照射することによ

りねじれネマチック液晶からなる光学素子のねじれ角やねじれ方向などを調節して、液晶ディスプレイに組み込んだ時に、たとえば上方向に視野角が改良される光学特性をもつ領域と下方向に視野角が改良される光学特性を持つ領域の両領域が一つの画素内に存在するような構造を持つミクロ光学素子を本発明の光学フィルムを用いることで作製することができる。この光学素子を用いることにより、たとえば上と下や左と右といった複数の方位に対し視野角特性を改良した液晶ディスプレイを作製することができる。

【0196】また、3次元液晶ディスプレイへの応用について例示することもできる。本発明の方法で、ストライプ状やモザイク状など液晶ディスプレイの画素レベルのミクロな領域毎に旋光能を制御した光学フィルムを作製し、それを用いることによりミクロ旋光子を作製することが可能である。液晶ディスプレイに組み込んだ時に出射される光が画素領域毎に直交するようなミクロ旋光子を用いれば、右目用と左目用の情報の分離が可能となり、3Dディスプレイに応用できる。

【0197】また、液晶ディスプレイ用の新規なカラー 20 フィルターとしての応用を例示することもできる。すなわち、マスクを用いて紫外光を照射するなどの方法によって高分子液晶層のねじれ角を画素単位で調節し、偏光板間で複屈折効果によってそれぞれR, G, Bの3原色を表現できるように3種類の領域を設定すれば、本発明の光学フィルムを用いた液晶ディスプレイ用のカラーフィルターを得ることができる。このとき、紫外光の透過光量が画素毎に3段階に変化している階調マスクを用いて画素毎のねじれ角を制御すれば、1回の露光でR, G, Bの3原色の設定が可能であり、より効果的な製造 30 ができる。

【0198】また、液晶ディスプレイ用色補償板への応用も例示できる。STN液晶ディスプレイ用色補償板において、一部分だけが異なったねじれ角を有する光学フィルムを用いて補償板を作製し、それ用いることにより、STN液晶ディスプレイ上で一部分だけ異なった色の表示が可能になる。この表示によって、情報内容の区分が可能となり、多彩な表示が実現される。

【0199】さらに、反射型液晶ディスプレイ用のカラー反射板としての応用について例示することもできる。ねじれネマチック液晶においては、そのねじれのピッチと平均屈折率の積が可視光範囲にある場合に、選択反射によって鮮やかなコレステリックカラーを観察することができる。光が照射することにより高分子液晶層のねじれ角を画素毎に調節して、それぞれR、G、Bの3原色の波長領域で選択反射するように設定した本発明の方法で作製した光学フィルムを用いたミクロ光学素子を、反射型液晶ディスプレイの反射板のかわりに組み込めば、カラー表示が実現される。このとき 1/4 板と一対にな\*

\* った構造のミクロ光学素子を用いればより効果的である。

【0200】本発明の製造方法では、同一面内に光学的 性質が異なる複数の領域を有する光学フィルムを製造す ることが可能であり、種々の光学素子への利用が可能な 光学フィルムを容易に製造することができる。

#### [0201]

【実施例】以下に実施例を述べるが、本発明はこれらに 制限されるものではない。なお実施例で用いた各分析法 は以下の通りである。

(1)液晶性高分子化合物の組成の決定 液晶性高分子化合物を、重水素化クロロホルムまたは重 水素化トリフルオロ酢酸に溶解し、400MHzの1H -NMR(日本電子製JNM-GX400)で測定して 決定した。

## (2) 対数粘度の測定

ウベローデ型粘度計を用いフェノール/テトラクロロエタン(60/40重量比)混合溶媒中30℃で測定した。

#### ) (3)液晶相系列の決定

DSC (DuPont 990 Thermal Analizer) 測定およびホットステージ (メトラーFP82) を装着した偏光顕微鏡 (オリンパスBH2) 観察により決定した。

(4) ねじれ角および∆n・dの決定 ねじれ角は、偏光解析あるいは選択反射波長から求め、

はこれ角は、偏元解析めるいは選択反射波長から求め、skan d  $n \cdot d$  はエリプソメータにより測定したデータを解析処理して決定した。

【0202】(実施例1)液晶性高分子化合物A(対数 粘度0.15)、光反応性化合物Bを98:2の重量比 で含む液晶性高分子組成物の17wt%のフェノール/ テトラクロロエタン(60/40重量比)溶液を調製し た。この溶液を、15cm×23cmの大きさでラビン グ処理したポリイミド層を有する厚さ 1 mmのガラス板 上に、スクリーン印刷機を用いて塗布した後に乾燥し、 光反応性の液晶性高分子の膜を得た。これに、幅100  $\mu$  m、間隔 1 0 0  $\mu$  mのストライプパターンを持つフォ トマスクをあて高圧水銀灯を用いて10 J/c m² の紫 外光を照射した後、200℃で10分間熱処理を行い、 ねじれネマチック配向を形成し、次いで冷却して、該配 向形態を固定化した。この光学フィルムの An・dは8 80 nmであり、ねじれ角は紫外光照射部で-130 。、紫外光未照射部(マスク部)で-200°であっ た。この光学フィルムを基板上に形成したままの状態 で、偏光板に挟み、透過光の色を観察したところ、スト ライプパターン状に異なった色が観察され、ミクロ光学 素子として良好な性能を示した。

[0203]

【化67】

実施例1

【0204】(比較例1)光反応性化合物 Bを含まない 他は、実施例1と同じ操作を行い、液晶性高分子化合物 Aを用いて光学フィルムを得た。この光学フィルムのパ ラメータは、 $\Delta$ n. d=890nm、ねじれ角=0°で 全面同じであり、紫外光照射部と未照射部との間に差は 認められなかった。この光学フィルムを基板上に形成し たままの状態で、偏光板に挟み、透過光の色を観察した ところ、全面同じ色が観察され、ミクロ光学素子には用 いることができないフィルムであった。

【0205】(実施例2)液晶性高分子化合物C(対数 粘度 0. 16)、光反応性高分子化合物 D(対数粘度 0. 18) を96:4の重量比で含む光反応性の液晶性 高分子の15wt%のフェノール/テトラクロロエタン (60/40重量比)溶液を調製した。この溶液を、1 5 cm×15 cmの大きさで直接ラビング処理したポリ エーテルエーテルケトン(PEEK)フィルム基板上 に、スピンコーターを用いて塗布した後に乾燥し、液晶 性高分子組成物の膜を得た。これに、幅100μm、間 隔100μmのストライプパターンを持つフォトマスク\*30

\*をあて高圧水銀灯を用いて20J/cm²の紫外光を照 射した後、210℃で10分間熱処理を行いねじれネマ チック配向を形成し、次いで冷却して、該配向形態を固 定化した。この光学フィルムの上にUV硬化型アクリル 系接着剤を用いて同サイズの厚さ  $50\mu$  mの第2の基板 ポリエーテルスルフォン (PES) フィルムを張り付け て接着した。次に配向基板として用いたPEEKフィル ム基板を静かに剥し光学フィルムをPESフィルム基板 上に転写した。この光学フィルムのΔn・dは720n mであり、ねじれ角は紫外光照射部で-90°、紫外光 未照射部(マスク部)で-260°であった。この光学 フィルムをPESフィルム基板上に転写したままの状態 で、偏光板に挟み、透過光の色を観察したところ、スト ライプパターン状に異なった色が観察され、同一面内に 異なった光学性能をもつ光学素子に有効に用いることが できる光学フィルムであることが確認できた。

70

[0206] 【化68】

実施例 2

$$c \qquad + \left( \begin{array}{c} c \\ 0 \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} c \\ 0 \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} c \\ 0 \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} c \\ 0 \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} c \\ 0 \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} c \\ 0 \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} c \\ 0 \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} c \\ 0 \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} c \\ 0 \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} c \\ 0 \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} c \\ 0 \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} c \\ 0 \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} c \\ 0 \end{array} \right) - \left( \begin{array}{c} c \\ 0 \end{array} \right) + \left$$

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \end{array} \end{array} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \begin{array}{c}$$

【0207】 (実施例3) 液晶性高分子化合物 E (対数 粘度0.16)、および光反応性部位を有する液晶性高 分子化合物 F(0.20) を98:2の重量比で含む、 光反応性の液晶性高分子の20wt%のN-メチルピロ

mの大きさで直接ラビング処理したポリイミド (PI) フィルム基板上に、スクリーン印刷機を用いて塗布した 後に乾燥し、液晶性髙分子組成物の膜を得た。これに、 幅100μm、間隔100μmのストライプパターンを リドン溶液を調製した。この溶液を、15cm×15c 50 持つフォトマスクをあて高圧水銀灯を用いて30J/c

m²の紫外光を照射した後、210℃で10分間熱処理 を行い、次に冷却して配向を固定化した。この光学フィ ルムの上に、UV硬化型アクリル系接着剤を用いて同サ イズの厚さ50μmの第2の基板ポリカーボネート(P C)フィルムを張り付けて接着した。次いで、配向基板 として用いたPIフィルム基板を静かに剥し光学フィル ムをPCフィルム上に転写した。この光学フィルムのΔ  $n \cdot d$ は1.06 $\mu$ mであり、ねじれ角は紫外光照射部 で0°、紫外光未照射部(マスク部)で-90°であっ た。このPCフィルム基板上に形成した光学フィルム に、ラビング方向と平行な直線偏光を入射して、出射光\* \*の状態を偏光板を回転させながら観察したところ、紫外 線照射部では、出射光側の偏光板の透過軸が入射光の偏 光方向と平行のとき光が透過し、直交のとき暗視野とな った。これに対し、マスク部では逆に出射光側の偏光板 の透過軸が入射光の偏光方向と平行のとき暗視野とな り、直交のとき光が透過し、ストライプ状のミクロ旋光 子としての性能を持つ光学素子に有効に用いることがで きる光学フィルムであることが確認できた(概略図 1).

72

[0208] 【化69】

#### 実施例3

【0209】(比較例2)光反応性部位を有する液晶性 化合物G(対数粘度0.19)を用いた他は、実施例3 と同じ操作を行って光学フィルムを得た。この光学フィ ルムのパラメータは、 $\Delta$ n. d=1・04  $\mu$ m、ねじれ 角=-92°で全面同じであり、紫外光照射部と未照射※ 比較例 2

※部との間に差は認められなかった。これを実施例3と同 高分子化合物 F のかわりに、光非反応性の液晶性高分子 30 様に光学性能を観察したところ、全面同一の光学性能し か持たず、ミクロ旋光子に用いることができない光学フ ィルムであることが確認できた。

> [0210] 【化70】

【0211】 (実施例4) 光反応性の液晶性高分子化合 物H(対数粘度0.17)の15wt%のフェノール/ テトラクロロエタン(60/40重量比)溶液を調製し た。この溶液を、15cm×23cmの大きさでラビン グ処理したポリイミド層を有する厚さ1mmのガラス基 板上に、スピンコーターを用いて塗布した後に乾燥し、

光反応性の液晶性高分子の膜を得た。これに、幅100  $\mu$  m、間隔 1 0 0  $\mu$  mのストライプパターンを持つフォ トマスクをあて高圧水銀灯を用いて20 J/cm2 の紫 外光を照射した後、220℃で10分間熱処理を行い、 次に冷却して配向を固定化した。この光学フィルムのΔ n・dは、300nmであり、ねじれ角は紫外光照射部

でー170°、紫外光末照射部(マスク部)で-210°であった。この光学フィルムを、ポリイミド層を有するガラス基板上に形成した状態で、偏光板に挟み、透過光の色を観察したところ、ストライプパターン状に異な\*

\*った色が観察され、ミクロ光学素子に有効に用いることができる光学フィルムであることが確認された。

[0212]

【化71】

【0213】(比較例3)光反応性部位を有しない液晶性高分子化合物 I (対数粘度0.17)を用い、実施例4と同じ操作を行って、光学フィルムを得た。この光学フィルムのパラメータは $\Delta n \cdot d = 300 \mu m$ 、ねじれ角=-150°で全面同じであり、紫外光照射部と未照20射部との間に差は認められなかった。これを実施例42%

※同様に、偏光板にはさみ、透過光の色を観察したところ、全面同じ色が観察され、ミクロ光学素子に用いることができないフィルムであることが確認された。

[0214]

【化72】

#### 比較例3

【0215】(実施例5)液晶性高分子化合物 J (対数 粘度0.20)、光反応性の液晶性高分子化合物 K を97:3の重量比で含む、光反応性の液晶性高分子の20wt%のジメチルホルムアミド溶液を調製した。この溶液を、15cm×23cmの大きさでラビング処理したポリイミド層を有する厚さ1mmのガラス基板上に、スクリーン印刷機を用いて塗布した後に乾燥し、光反応性の液晶性高分子の膜を得た。膜の半面をアルミ箔で覆い、高圧水銀灯を用いて1 J / cm²の紫外光を照射した後、80℃で15分間熱処理を行い、次に冷却して配★

★向を固定化した。この光学フィルムのΔ n・d は880 n mであり、ねじれ角は紫外光照射部で-50°、紫外光未照射部(マスク部)で-70°であった。この光学フィルムをラビング処理したポリイミド層を有するガラス基板上に形成したままの状態で、STNディスプレイの液晶セルと偏光板の間に組み込んだところ、光照射部と非照射部とでは異なった色が表示された。

40 【0216】

#### 実施例 5

【0217】(比較例4)光を照射しない他は、実施例 5と同じ操作を行い、光学フィルムを得た。この光学フ ィルムのパラメータは、 $\Delta n \cdot d = 890 nm$ 、ねじれ 角=-72°で全面同じであった。この光学フィルム を、実施例5と同様にSTNディスプレイの液晶セルと 偏光板の間に組み込んだところ、全面同じ色の表示色し か得られず、所望の光学性能をもたないものであった。 【0218】(実施例6)液晶性高分子化合物 L(対数 粘度 0.18)、光反応性の液晶性高分子化合物M(対 数粘度0.17)を98:2の重量比で含む光反応性の 液晶性高分子の15wt%のフェノール/テトラクロロ エタン(60/40重量比)溶液を調製した。この溶液 を、15cm×15cmの大きさで直接ラビング処理し たポリエーテルエーテルケトン(PEEK)フィルム基 板上に、スピンコーターを用いて塗布した後に乾燥し、 液晶性高分子膜を得た。これに、縦1mm、横1mmの モザイク状のパターンを持ち、光透過率が3段階に変化 している階調フォトマスクをあて、高圧水銀灯を用いて\* \*10 J / c m² の紫外光を照射した後、210℃で10 分間熱処理を行い、次に冷却して配向を固定化した。この光学フィルムの上にエポキシ系接着剤を用いて同サイズの厚さ50 μ mの第2の基板ポリカーボネート(P C)フィルム基板を張り付けて接着した。次に配向基板として用いたPEEKフィルム基板を静かに剥し光学フィルムをPESフィルム基板上に転写した。この光学フィルムのΔn・dは720nmであり、ねじれ角は光透過率の異なる3つの領域でそれぞれ−186°、−200°、−215°であった。この光学フィルムを、PESフィルム上に形成したままの状態で、偏光板に挟み、透過光の色を観察したところ、モザイクパターン状に3種類の異なった色が観察され、同一面内に3種類の異なった光学性能をもつ光学素子に用いることができる光学フィルムであることが確認できた。

76

【0219】 【化74】

実施例6

【0220】(実施例7)液晶性高分子化合物N(対数粘度0.19)、光反応性の液晶性高分子化合物O(対数粘度0.16)を90:10の重量比で含む光反応性の液晶性高分子の13Wt%のフェノール/テトラクロロエタン(60/40重量比)溶液を調製した。この溶液を、15cm×23cmの大きさでラビング処理したポリイミド層を有する厚さ1mmのガラス基板上に、ス40クリーン印刷機を用いて塗布した後に乾燥し、光反応性の液晶性高分子の膜を得た。これに、縦1mm、横1mmのモザイク状のパターンを持ち、光透過率が3段階に変化している階調フォトマスクをあて、高圧水銀灯を用いて5J/cm²の紫外光を照射した後、210℃で1※

※ 0分間熱処理を行い、次に冷却して配向を固定化した。この光学フィルムの Δ n・d は、500 n mであり、ねじれ角は光透過率の異なる3つの領域でそれぞれ-242°、-263°、-280°であった。この光学フィルムを、ラビング処理したポリイミド層を有するガラス基板に形成したままの状態で、偏光板に挟み、透過光の色を観察したところ、モザイクパターン状に3種類の異なった色が観察され、同一面内に3種類の異なった光学性能をもつ光学素子に用いることができる光学フィルムであることが確認できた(概説図2)。

[0221] [化75]

実施例7

【0222】 (比較例5) 液晶性高分子化合物Nのかわ りに液晶性高分子化合物 P (対数粘度 0.19) を用い て配向を固定化しようとしたが、得られた光学フィルム は、透明性のない白濁したものとなった。この光学フィ ルムを実施例7と同様に、偏光板に挟み、観察したとこ\* 比較例5

\* ろ、大部分の配向が乱れており、光学素子に用いること ができないフィルムであることが確認された。この液晶 た他は、実施例7と同様の操作を行い、熱処理後冷却し 20 性高分子の相系列を調べたところ、液晶相より低温部に ガラス相を持たず、結晶相を有していた。

78

[0223] 【化76】

P 
$$\left\{ \begin{array}{c} C \\ O \end{array} \right\}_{50} \left\{ \begin{array}{c} C \\ O \end{array} \right\}_{50} \left\{ \begin{array}{c} C \\ O \end{array} \right\}_{20} \left\{ \begin{array}{c} C \\ O \end{array} \right\}_{20.5} \left\{ \begin{array}{c} C \\ O \end{array} \right\}_{29.5} \left\{ \begin{array}{c} C \\ O \end{array} \right\}_{$$

【0224】(実施例8)光反応性の液晶性高分子化合 物Q(対数粘度0.17)を用いて、紫外光の照射量を 4 J/c m² にした他は、実施例 4 と同じ操作を行い、 光学フィルムを得た。この光学フィルムのΔn・dは、 250 nmであり、ねじれ角は紫外光照射部で-55 。、紫外光未照射部(マスク部)で-70°であった。※

※この光学フィルムを実施例4と同様、偏光板に挟み、透 過光の色を観察したところ、ストライプパターン状に異 なった色が観察され、ミクロ光学素子に用いる光学フィ ルムとして良好な性能を示した。

[0225]

【化77】

実施例 B

Q

【0226】(実施例9)ポリマーR(対数粘度0.16)の17wt%のフェノール/テトラクロロエタン(60/40重量比)溶液を調整した。この溶液を、15cm×23cmの大きさでラビング処理したポリイミド層を有する厚さ1mmのガラス板上に、スピンコーターを用いて塗布した後に乾燥し、液晶性高分子膜を得た。これに、縦1cm、横1cmのモザイク状のパターンを持つフォトマスクをあて、高圧水銀灯を用いて20J/cm²の紫外光を照射した後、230℃で20分間熱処理を行い、次に冷却して配向を固定化した。このガラス基板上の光学フィルムの膜厚は3μmであった。こ\*

\*の光学フィルムの選択反射波長を分光光度計(日立自記分光光度計330型)で調べたところ、紫外線照射部で560nm、紫外線未照射部(マスク部)で450nmであり、ねじれ角は、紫外線照射部で3200°、紫外線未照射部(マスク部)で4000。であった。この光学フィルムを白色光下で観察したところ、モザイクパターン状に、異なった色の反射光が観察され、ミクロ光学素子として良好な性能を示した。

[0227] [化78]

実施例 9

ポリマーR

## [0228]

【発明の効果】本発明は、液晶ディスプレイ用の視野角 改良板やカラーフィルターやカラー反射板、ミクロ旋光子、3Dディスプレイなど広範囲の用途に応用される、同一面内に複数の異なった光学性能を有するミクロ光学素子に用いることができる光学フィルムを、容易に、且つ、高精度に製造できる、という格別の効果を奏する。【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3のミクロ旋光子の概略図。

【図2】実施例7の光学素子の概略図。 【符号の説明】

- 1 PCフィルム (第2の基板)
- 2 接着剤
- 3 高分子液晶
- 4 配向基板側の高分子液晶分子の配向方向をあらわ
- す
- 5 配向基板側と逆側表面の高分子液晶分子の配向方

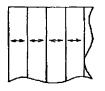
50 向をあらわす

# **BEST AVAILABLE COPY**

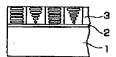
(42)

特開平8-292432

【図1】



(a) 平面図 配向基板側(第2の基板の逆側)の 高分子液晶分子の配向方向をあらわす



(6) 断面図



(c) 平面図 第2の基板側の高分子液晶分子の 配向方向をあらわす 【図2】

